Einfluss

der

Temperatur gefärbter Lösungen

auf die

Absorptionsspektren derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät der Königl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Hermann Bremer

aus **Coerbecke** in **Westfalen**

Assistent am chem. Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften
zu München.



1890.

Druck von J. Neumann, Neudamm.

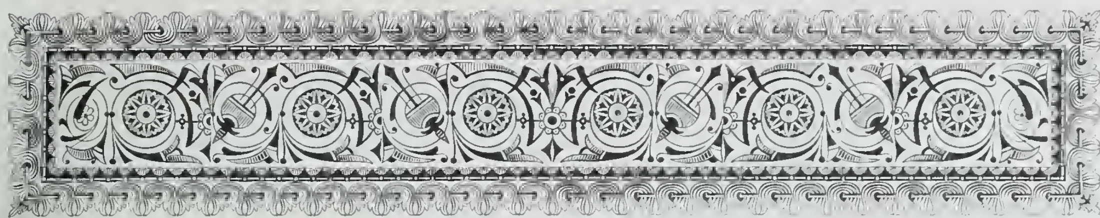
Meinen theuren Eltern

in

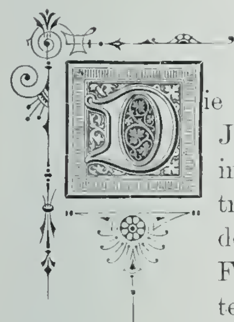
Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Gerhard Krüss, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Professor Dr. A. von Baeyer und Herrn Professor Dr. H. Frhr. von Pechmann meinen herzlichsten Dank auszusprechen.



Einleitung.



Die Resultate spektralanalytischer Messungen können, wie vor mehreren Jahren von Gerhard Krüss nachgewiesen wurde, durch Schwankungen in der Temperatur, welche während eines Versuches eventuell eintreten, beeinflusst werden.[1] Es wurde gezeigt, wie für die Lage der Fraunhofer'schen Linien beim Messen derselben mittels des Fadenkreuzes eines Universalspektralapparates[2] je nach der Versuchstemperatur wechselnde Werthe gefunden werden. Dieses beruht darauf, dass mit Temperaturschwankungen die einzelnen Theile des Messinstrumentes sich in ungleicher Weise ausdehnen, sowie darauf, dass das Glas, aus welchem das Prisma besteht, bei verschiedener Temperatur ein verschiedenes specifisches Gewicht besitzt, und vom specifischen Gewichte des Glases die Dispersion des Prismas abhängig ist. Um richtig messen zu können, ist es also zunächst erforderlich, dass das benutzte Instrument während des Versuchs keinen zu grossen Temperaturschwankungen unterworfen ist, oder dass nicht bei beträchtlich anderer Temperatur beobachtet wird, als bei welcher der Apparat eventuell auf Wellenlängen tarirt worden ist.

Handelt es sich um die Messung von Absorptionsspektren gefärbter Lösungen, so können die Resultate vielleicht auch noch in anderer Hinsicht durch Temperaturschwankungen während des Versuchs beeinflusst werden. Wird nämlich durch Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur einer Licht absorbirenden Flüssigkeit die Lage der Absorption in ihrem Spektrum verschoben, so würde man bei qualitativer wie quantitativer Messung von Absorptionsspektren auch stets auf die Temperatur der Absorptionsflüssigkeit Rücksicht zu nehmen haben. Um hierüber eingehenden Aufschluss zu erhalten, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Gerhard Krüss die folgende Untersuchung.

Dass die Farbe von Lösungen von der Temperatur beeinflusst werden kann, ist für eine Reihe von Fällen bekannt. Schon im Jahre 1852 beschrieb Schoenbein[3] die Farbenänderung gefärbter Salzlösungen beim Erwärmen. Er

---

[1]) Berichte XVII, p. 2732.

[2]) Berichte XIX, p. 2739.

[3]) „Journal f. pr. Chemie“, 55, p. 135.

beobachtete, dass Lösungen von salz- oder salpetersaurem Eisenoxyd, welche bei 20° noch deutlich gefärbt sind, schon bei 0° farblos, dagegen bei 50° viel dunkler gefärbt erscheinen. Ferner wird eine tiefblaue Lösung von Kaliumpermanganat beim Abkühlen auf —50° hellroth und bei —100° farblos. Sehr dunkelgefärbte Lösungen von Chromsäure und chromsauren Alkalien erscheinen bei grossen Kältegraden hellgelb.

H. Schiff[1]) untersuchte im Jahre 1859 die Lösungen von 40 Salzen und beobachtete, dass dieselben beim Erhitzen mit wenigen Ausnahmen dunkler gefärbt werden, am wenigsten blaugefärbte Körper.

In neuerer Zeit fand E. Wiedemann,[2]) dass die violette Lösung des Jodes in Schwefelkohlenstoff beim starken Abkühlen eine braune Farbe annimmt, und dass braune Lösungen des Jodes in Fettsäureäthern beim Erwärmen auf ca. 80° violett werden.

Auf spektralanalytischem Wege wurden derartige Farbenveränderungen von Salzlösungen zuerst im Jahre 1857 von Gladstone[3]) beobachtet. Gladstone untersuchte Lösungen von Eisenchlorid, Nickelchlorür, Nickeljodür, Kupferchlorid, Kupferbromid, Kobaltchlorür, Kobaltrhodanür und führte die Verschiedenheit der Spektren dieser Salze auf eine Aenderung ihrer chemischen Constitution durch Erwärmen zurück, während er eine solche bei folgenden Salzen, die ebenfalls eine Veränderung zeigen, ausgeschlossen hält: Goldbromid, Ceriumnitrat (roth), Kaliumdichromat, Ferrocyankalium, Ferricyankalium, Zweifachchlormolybdän, Platinchlorid, Palladiumchlorid und Mehrfachschwefelalkali. Er beobachtete ferner, dass die Farbenänderung nur so lange dauert, als die Erwärmung anhält. Um die Resultate dieser Untersuchung in genauer Weise zu fixiren, photographirte er die Absorptionsspektren der obengenannten Verbindungen bei gewöhnlicher und höherer Temperatur, jedoch wurden leider keine Temperaturbestimmungen der untersuchten Lösungen mitgetheilt.

Besonders interessant sind die Resultate einiger Versuche von Feussner,[4]) der die Spektren von Eisenchlorid, Kupferchlorid, Kupfersulfat, Kupferammoniumsulfat, Kaliumdichromat, Nickelnitrat, Kobaltchlorür und Platinchlorid einer etwas genaueren Beobachtung unterwarf. Bei allen Lösungen zeigte sich nämlich beim Erwärmen auf höhere Temperatur eine Vermehrung des Absorptionsvermögens, und zwar bei den Chloriden stärker als bei anderen Salzen. Ferner ist beim Kupferchlorid die Stelle, welche beim Erwärmen am längsten sichtbar bleibt, nicht genau identisch mit derjenigen, welche bei Vermehrung der Dicke der durchstrahlten Schicht zuletzt übrig bleibt, so dass also das Intensitätsmaximum bei erhitzter Substanz an anderer Stelle liegt als bei gewöhnlicher Temperatur.

Zu gleicher Zeit sah Melde[5]), dass sich das Spektrum des Carmin, Fuchsin und Anilinblau vom Einfluss der Temperatur unabhängig zeige[6]), dass dagegen bei chromsaurem Kali, Pikrinsäure, Eisenchlorid und dinitrophenylsaurem Natron Erhöhung der Temperatur eine Verschiebung der Absorption vom blauen nach dem rothen Ende des Spektrums veranlasse.

---

[1]) Lieb. Annalen, 110, p. 230.
[2]) Wiedemann's Annalen, 277, p. 299.
[3]) „Philos. Magazine" [4] XIV.
[4]) „Zeitschrift für Chemie", 1865, p. 448.
[5]) Pogg. Annalen 126, p. 264—285.
[6]) Diese Beobachtungen sind, wie aus folgender Abhandlung hervorgeht, nicht ganz zutreffend.

Aehnliche Untersuchungen wurden einige Jahre später von Houston, Morton, Hartley, Russel, Carnelley und Anderen ausgeführt.

E. J. Houston[1]) erforschte den Farbenwechsel vieler Verbindungen durch Erwärmen, wobei chemische Veränderungen nach Houston während des Versuchs ausgeschlossen waren. Er fand, dass bei Zuführung von Wärme die Lichtabsorption in der Richtung nach dem rothen Ende des Spektrums, bei Entziehung von Wärme nach dem stärker brechbaren Ende hin verschoben wird. Diese Beobachtungen wurden gemacht an Lösungen von Rosanilin, Blauholzabsud, Chlorkobalt, anderthalbschwefelsaurem Eisenoxyd, Eisenoxyduloxyd, salpetersaurem Eisenoxyd, Ferrocyankalium, salpetersaurem Nickeloxydul, schwefelsaurem Nickeloxydul, Nickeloxydulammoniak, Kupferchlorid, Kupfervitriol, Chromsäure und chromsauren Alkalien. Im Allgemeinen zeigte sich, dass obige Körper in Bezug auf Veränderung der Spektren durch Temperatur-Einfluss in Lösung empfindlicher sind als im festen Zustande.

Morton[2]) konstatirt, dass das Spektrum von Uransulfat und Natriumuransulfat nicht durch Erwärmen geändert wird, dagegen beobachtete er eine Verschiebung der Absorptionsbanden nach Roth bei Lösungen von Uranoxalat, Kalium-, Natrium- und Ammoniumurancarbonat, bei Kalium- und Ammoniumuransulfat und Kaliumpermanganat.

Sehr allgemein gehalten sind die Mittheilungen von W. N. Hartley[3]) über das Verhalten der Absorptionsspektren von gesättigten Lösungen beim Erwärmen auf 100 °. Hartley beobachtete in den meisten Fällen eine Aenderung, und zwar wird der Betrag des durchgelassenen Lichtes auf eine kleine Ausdehnung der brechbareren Strahlen verringert. Hiernach scheint Hartley zu meinen, dass die Lichtabsorption durch Wärme im Allgemeinen nach Blau hin verschoben wird, was im Widerspruch mit den Beobachtungen von Houston, Carnelley und Anderen steht. Ferner theilt Hartley mit, dass die Absorption im Spektrum gefärbter Körper bei höherer Temperatur im Ganzen grösser sei, und dass ausserdem auch vollständige Veränderungen im Charakter eines Spektrums durch Temperaturerhöhung der gefärbten Lösungen eintreten können. Nicht zersetzte wasserfreie Salze oder wasserhaltige, welche bei 100° nicht entwässert werden oder bei der Entwässerung ihre Farbe nicht wechseln, zeigten nur eine geringe oder gar keine Aenderung der Spektren. Erwärmte Lösungen wasserhaltiger Salze, besonders der Haloidverbindungen, zeigen eine Aenderung, welche gleich oder ähnlich der durch Entwässerung bewirkten ist.

Auch W. J. Russel[4]) theilt in seinen umfangreichen Untersuchungen über Kobalt mit, dass im Spektrum der Lösungen des Kobaltchlorürs bei Erwärmung die Lichtabsorption gesteigert wird, so dass eine Temperaturerhöhung wie grössere Concentration wirkt und umgekehrt.

Th. Carnelley[5]) schliesslich fand analog den Houston'schen Resultaten, dass in allen Fällen die Farbe von Metallderivaten von Ortho- und Paranitrophenol gegen das rothe Ende des Spektrums hin bei Steigerung der Temperatur verschoben wird, und dass sich organische Verbindungen ähnlich wie die anorganischen verhalten.

---

[1]) Lond. Soc. Proc. 22, 241 und 23, 372 (1871).
[2]) Moniteur scientit. [3] 3, 963 (1873).
[3]) Lond. Roy. Soc. Proc. 22, p. 214 (1874 u. 75).
[4]) Lond. Roy. Soc. Proc. 32, p. 258—272 (1881).
[5]) The Philos. Magazine [5] 18, p. 130 (1884).

Dass eine Veränderung der Lichtabsorption gefärbter Körper durch Temperatur-Erhöhung eintritt, ist auch aus der vor Kurzem erschienenen Arbeit von B. Walter[1]) ersichtlich, welcher zeigte, dass bei sogenannten Volllösungen sich das Fluorescenz-Vermögen proportional der Absorption verändert, und dass das Fluorescenzvermögen selbst abhängig sei von der Temperatur der Lösung.

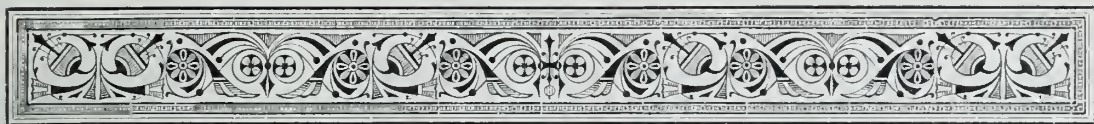
Wie solche im Obigen mitgeteilte Veränderungen in den Spektren gefärbter Körper durch Temperatureinfluss vielleicht zu Stande kommen, darüber äusserte sich Ackroid[2]). Er folgert aus einer Reihe sehr sorgfältiger Beobachtungen, dass in allen Fällen die Farbenänderung durch Erwärmen atomistischen oder molekularen Bewegungen zuzuschreiben sei.

Dass eine solche Dissociation aufgelöster Körper eintritt und von der Concentration der Lösung und speciell auch von der Temperatur abhängig ist, geht auch aus den magnetisch-chemischen Untersuchungen von G. Wiedemann[3]) hervor. Der Magnetismus der in Wasser gelösten Salze nimmt mit der Temperaturerhöhung ab. Aus dem Verhältniss des Magnetismus gleicher Gewichtsmengen Eisen im colloiden Eisenoxyd und in dem nicht dissociirten Salze bei der betreffenden Temperatur wurde die Menge des dissociirten Eisenoxyds in Lösungen von Eisenoxydsalzen bei verschiedener Temperatur bestimmt. Es wurde gefunden, dass einerseits Eisenchlorid-Lösung bei der Erwärmung bis zu etwa 60° nicht merklich dissociirt. In der Lösung des salpetersauren Eisenoxyds nimmt der Magnetismus des Eisens nahezu proportional mit der Temperatur ab und umgekehrt die Menge des dissociirten Eisenoxyds zu. Dieselbe steigt von 10 bis 60° von etwa 10 bis 20 % des gesammten, in Lösung enthaltenen Eisenoxyds. G. Wiedemann kommt zu dem Schlusse, dass die Untersuchung des magnetischen Verhaltens sehr geeignet sei, die Dissociation der Eisenoxydsalze in ihren Lösungen bei verschiedener Temperatur quantitativ zu bestimmen. Diese Versuche sind für das Verständniss der oben beschriebenen Farbenveränderungen durch Temperatureinfluss deshalb so von Interesse, weil dieselben theilweise an gleichen Körpern unternommen wurden, deren Lichtabsorptionsvermögen bei verschiedener Temperatur beobachtet ist.

Für die Förderung unserer Kenntnisse über die Dissociation der Körper bei Temperaturerhöhung wichtig sind ferner noch die Messung der Spannkraft des Krystallwassers verschiedener Salze von G. Wiedemann[4]), sowie von E. Wiedemann[5]).

Alle bisherigen Untersuchungen über Temperatureinfluss auf Farbe und Absorptionsspektrum von Salzen sind in der Weise angestellt worden, dass die hierbei eintretenden Veränderungen nur ihrer allgemeinen Erscheinung nach geschildert wurden. Genaue Messungen liegen bis jetzt kaum vor. Es sollten diese Vorgänge deshalb in exakter Weise gemessen werden, zumal die qualitative wie quantitative Spektral-Analyse bei wachsender Vervollkommnung mehr und mehr Interesse daran hat, die Fehlerquellen, welche ihre Beobachtungsresultate beeinflussen können, kennen zu lernen.

[1]) Wiedemanns Annalen 36, p. 530 (1889).
[2]) Chem. News 34, p. 75 (1876) u. Philos. Magazine [5] 2, p. 423.
[3]) Annalen d. Phys. 124, p. 11, 135, p. 42 [2] 5, 45.
[4]) Annalen der Physik 153, 610.
[5]) Annalen der Physik 253, pag. 561.



Experimenteller Theil.

Zu den vom Verfasser angestellten Untersuchungen wurde ein Universal-Spektralapparat von Krüss[1]) benutzt, und zwar ein solcher mit einem einfachen 60° Prisma von einer Streuung A—H_2 = 4° 18'. Es wurde so ein sehr lichtstarkes Spektrum erhalten, und es traten die Absorptionsstreifen gerade in Folge der absichtlich gering gewählten Dispersion möglichst scharf begrenzt hervor. Der Apparat ist so eingerichtet, dass er sowohl zu genauen qualitativen als auch quantitativen Messungen gebraucht werden kann, indem für qualitative Untersuchungen ein einfacher Spalt, für quantitative Analysen ein Doppelspalt in das Collimatorrohr eingesetzt wird. Die bei folgenden Versuchen benutzten Spalte öffneten sich beide symmetrisch zur optischen Axe. Die Spaltweiten konnten mittels Mikrometerschrauben und Mess-Trommeln genau eingestellt und gemessen werden. Das Beobachtungsfernrohr besass eine 7malige Vergrösserung und konnte mittels der von Krüss angegebenen (l. c.) Messvorrichtung bewegt werden. So waren mit dem im Gesichtsfelde des Fernrohres befindlichen Fadenkreuz genaue Ortsbestimmungen und qualitative Messungen möglich.

Als Lichtquelle diente die Flamme einer gleichmässig brennenden Petroleum-Lampe, die stets in derselben Entfernung und gleichen Richtung zum Collimatorrohr aufgestellt war.

Ein planparalleler Glastrog, dessen Wände 11 mm von einander entfernt sind, nahm die zu untersuchenden Lösungen auf; bei den quantitativen Untersuchungen wurde ein 10 mm dicker Schulz'scher Glaskörper in den unteren Theil des Absorptions-Gefässes gesenkt, so dass jetzt bei Aufstellung des Gefässes vor der oberen Hälfte des Doppelspaltes eine Licht absorbirende Schichtendicke von 1 Centimeter (m = 1) zur Wirkung kam.

Zu den unten aufgeführten Messungen wurden mit Absicht Lösungen solcher gefärbter Verbindungen nicht verwendet, von denen bekannt ist, dass sie durch Erwärmen dissociiren, oder deren Farbe beim Erwärmen schon dem unbewaffneten Auge merklich sich zu verändern scheint.

Um diese Lösungen auf die Untersuchungstemperatur zu erwärmen, wurden 100 cbcm der Flüssigkeit in einem Kolben auf dem Wasserbade möglichst schnell etwas über die gewünschte Temperatur hinaus erhitzt, unter Ersatz des etwa verdampfenden Lösungsmittels. Das inzwischen vorgewärmte Absorptionsgefäss wurde sodann schnell einige Male mit der Lösung ausgespült und gefüllt. Mittels eines fast

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. XIX, 2739 (1886).

bis auf die Temperatur der Flüssigkeit angewärmten Thermometers wurde nun beobachtet, bis die Lösung sich auf den gewünschten Punkt abgekühlt hatte, worauf sofort gemessen wurde. Da durch wiederholtes Erhitzen sich häufig Farbstoffe aus ihren Lösungen ausscheiden und oft auch stärkere chemische Zersetzungen bewirkt werden, so wurden die Flüssigkeiten nach einmaligem Erwärmen stets erneuert.

Die Untersuchung der gefärbten Lösungen führte Verfasser zunächst qualitativ aus, indem mittels des Universalspektralapparates die Lage der Absorptionen im Spektrum bei den verschiedenen Temperaturen untersucht wurde. Besass eine Lösung im Absorptionsspektrum keinen Streifen, sondern nur einseitige Absorptionen, so wurde auf die Grenze derselben mit dem Fadenkreuz eingestellt und die Lage der Absorptionsgrenze an der Fernrohrtrommel abgelesen. Bei Einstellung auf die Absorptionsgrenze wurde der Schnittpunkt des Fadenkreuzes auf den Punkt eingestellt, von dem aus nach der Seite der stärkeren Absorption hin kein deutlicher Farbenton mehr wahrnehmbar war. Es wurden stets zehn Einstellungen auf diesen Punkt gemacht und aus denselben das Mittel gezogen.

Waren Streifen in dem zu untersuchenden Absorptionsspektrum vorhanden, so wurde auf die Dunkelheitsmaxima dieser Absorptionsbänder unter allmählichem Verdünnen der Lösung in der Art eingestellt, wie schon früher von G. Krüss mitgetheilt worden ist.[1]) Nur in den Fällen, in welchen es sich um die Messung sehr gut begrenzter Linien handelte, wurde das Beobachtungsresultat als Mittel aus weniger als zehn einzelnen Bestimmungen gefunden. Zur Ausführung dieser zunächst qualitativen Versuche wurde bei Bestimmung der Absorptionsmaxima der Streifen, beziehungsweise bei Ermittelung der Absorptionsgrenzen jeder Körper stets in der gleichen Concentration seiner Lösung, aber bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

In Bezug auf die Art und Weise, in welcher die quantitativ-spektralanalytischen Messungen vorgenommen wurden, ist noch Folgendes zu bemerken. Da zu den Untersuchungen ein Universalspektralapparat diente, so wurden die Bestimmungen der übrig bleibenden Lichtstärke nach modificirter Vierordt'scher Methode vorgenommen.

Als Messinstrument diente ein symmetrischer Doppelspalt, dessen richtige Justirung vor Beginn der Messung wiederholt kontrollirt wurde, indem bei beleuchtetem Spalte die Weite desselben bei gleichzeitiger Beobachtung des Gesichtsfeldes verengert wurde, bis alle Helligkeit verschwunden war. Es musste dann der Nullstrich der Trommeleinteilung auf dem Nullpunkte des Nonius einstehen.

Zweitens wurde vor Beginn der Messung kontrollirt, ob beide Spalthälften durch die Lampe gleich hell beleuchtet waren, indem man die eine Spalthälfte beispielsweise auf zwanzig Trommeltheile einstellte und dann die Weite der anderen Spalthälfte so lange vergrösserte oder verringerte, bis im Gesichtsfelde die beiden übereinander liegenden Spektra gleiche Helligkeit zeigten. Jetzt musste dann auch diese Hälfte des Spaltes bei richtiger Stellung der Lampe die gleiche Weite besitzen wie die zuerst eingestellte Spalthälfte.

Drittens wurde darauf Rücksicht genommen, dass dem Lösungsmittel (Wasser) ebenso wie den Glasplatten und dem Würfel des Absorptionsgefässes für die verschiedenen Regionen des Spektrums ein verschiedenes Lichtabsorptionsvermögen zukommt.

[1]) Zeitschrift f. phys. Chemie 2, 314.

Ferner erleiden bei Aufstellung des Absorptionsgefässes vor dem Spalt ja auch die Lichtstrahlen, welche in den unteren Teil des Doppelspaltes hineinfallen, wegen Vorhandensein des Glaswürfels, mehr Reflexionsverluste als die in den oberen Theil des Spaltes fallenden Lichtstrahlen.

Um alle diese Einflüsse in einem Korrektionsfaktor zum Ausdruck zu bringen, wurde stets in allen Regionen, in welchen späterhin die quantitativen Bestimmungen vorgenommen werden sollten, zunächst Messungen mit dem Lösungsmittel allein ausgeführt. Dies geschah in der Weise, dass das Absorptionsgefäss mit dem Lösungsmittel vor dem Spalt aufgestellt wurde und man, bei einer Einstellung der unteren Messtrommel des Spaltes auf 100, die obere Messschraube auf den Punkt einstellte, bei welchem man in den beiden übereinanderliegenden Hälften des Gesichtsfeldes gleiche Helligkeit beobachtete. Auf die erhaltene Zahl wurde dann die obere Spalthälfte stets eingestellt, wenn bei Messung einer gefärbten Lösung in dieser Region von einer Weite der unteren Spalthälfte gleich 100 ($J = 1$) ausgegangen wurde. So konnte direkt die der gefärbten Substanz zukommende Lichtstärke — ohne weitere Korrektionen — an der unteren Messschraube des Doppelspaltes abgelesen werden.

Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spektren der Lösungen

von	in	bei einer Temperatur von 20 °	40 °	60 °	70 °	80 °
Kaliumpermanganat,[1] 1. Streifen .	Wasser	574,9	576,0	576.5	—	576,8
„ 2. „ .	„	550.9	551.5	552.9	—	553.7
„ 3. „ .	„	524,0	526.3	527.0	—	527.6
„ 4. „ .	„	505.8	506.4	507.5	—	508.5
„ 5. „ .	„	486.4	487.1	488,1	—	489,7
Tetraäthylindamin, 1. Streifen . .	Alkohol	659,4	—	—	657.8	—
„ 2. „ . .	„	605.2	—	—	606.4	—
Tetramethylindamin	Chloroform	656,7	—	654,2	—	—
„	Schwefelkohlenstoff	669.6	669.1	—	—	—
Methylenazur HJ	Wasser	643.4	—	—	—	641.8
„	Alkohol	634.2	—	—	630.5	—
„	Chloroform	629.3	—	627,3	—	—
Carmin, 1. Streifen	Wasser	560.9	—	—	—	558.9
„ 3. „	„	517.7	—	—	—	515.7
Fuchsin	Alkohol	556.4	—	—	553,6	—
Aurin (+ 1 Trpf. KOH)	Wasser	534.2	536.1	—	—	538,4
Tetrabromrosolsäure	„	566.4	568.7	—	—	571,0
„	Alkohol	577.0	—	—	578.1	—
Eosin, 1. Streifen[2])	„	536.1	—	—	537,2	—
„ 2. „	„	496.6	—	—	498.7	—
Eosinkalium	Wasser	511.4	511,6	512.4	—	514,7
Tetrajodfluorescëin, 1. Streifen . .	Alkohol	542.4	—	—	545.0	—
„ 1. „ . .	Chloroform	550.1	—	555.5	—	—
Monomethyltetrabromfluorescëinkalium	Wasser	517,0	—	—	—	519.0
„	Alkohol	529,9	—	—	531,4	—
„	Chloroform	538.2	—	539.3	—	—
Monoäthyltetrabromfluorescëinkalium	Alkohol	536.7	—	—	538.4	—
Salzsaures Thionin, 1. Streifen . .	Wasser	602.8	—	—	—	601.2

[1]) Besass ein Absorptionsspektrum mehrere Streifen, so würden dieselben von Roth nach Blau hin mit steigender Nummer bezeichnet.

Die angegebenen Werthe sind Wellenlängenangaben, in welche die am Apparat abgelesenen Trommeltheile übertragen wurden, die Wellenlängen sind in Millionteln Millimetern ausgedrückt.

[2]) Die verwendeten Präparate von Eosin waren nicht absolut rein, genügten jedoch für obige Zwecke.

Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spektren der Lösungen						
von	in	bei einer Temperatur von				
		20 °	40 °	60 °	70 °	80 °
Salzsaures Theonin, 1. Streifen . .	Alkohol	606,9	—	—	604,5	—
,, ,, 2. ,, . .	,,	564,4	—	—	562,7	—
Dimethyldiäthylthionin HJ, 1. Streif.	,,	659,9	—	—	658,9	—
,, 1. ,,	Chloroform	658,9	—	657,3	—	—
,, 1. ,,	Schwefelkohlenstoff	668,5	665,3	—	—	—
Dimethylthionin asym., 1. Streifen .	Wasser	644,6	—	—	—	641,4
,, 1. ,, .	Alkohol	634,1	—	—	630,0	—
Tetraäthylthioninchlorid, 1. Streifen	Wasser	676,0	—	—	—	673,9
,, 1. ,,	Alkohol	662,1	—	—	659,9	—
,, 1. ,,	Chloroform	664,7	—	660,5	—	—
,, 1. ,,	Schwefelkohlenstoff	667,4	666,9	—	—	—
Dimethyldiäthylthioninchlorid . .	Wasser	672,2	—	—	—	671,7
Diäthyldemethylthioninchlorid asym.	Chloroform	662,1	—	659,9	—	—
Tetraäthylindamin, 1. Streifen . .	,,	657,3	—	656,8	—	—
,, 1. ,, . .	Schwefelkohlenstoff	664,8	663,2	—	—	—
,, 2. ,, . .	Wasser	615,3	—	—	—	—
,, 1. ,, . .	,,	673,9	—	673,4	669,9	669,1
Uranylsulfat, 1. Streifen	,,	490,6	490,9	491,5	—	492,2
,, 2. ,, ...	,,	473,8	474,1	474,3	—	474,5
Uranylnatriumsulfat, 1. Streifen .	,,	491,0	491,9	492,7	—	493,6
,, 2. ,, .	,,	474,2	475,3	475,5	—	475,8
,, 3. ,, .	,,	457,1	457,3	457,5	—	457,8
Uranylammoniumsulfat, 1. Streifen	,,	491,5	492,5	493,1	—	493,9
,, 2. ,,	,,	474,4	474,6	474,9	—	476,0
,, 3. ,,	,,	457,5	457,7	458,1	—	458,8
Uranylnitrat, 1. Streifen	,,	485,9	486,8	487,0	—	487,2
,, 2. ,, ...	,,	469,6	470,2	470,6	—	470,8
Uranylacetat, 1. Streifen	,,	458,2	458,4	458,9	—	459,2
,, 2. ,, ...	,,	440,4	440,7	441,5	—	442,9

Bei Veränderung der Temperatur einer gefärbten Lösung finden stets Verschiebungen der Absorptionen im Spektrum statt. Will man in exakter Weise die Lage eines Absorptionsstreifens durch Messung seines Dunkelheitsmaximums bestimmen, so füge man also stets eine Angabe der Temperatur, bei welcher die Messung ausgeführt wurde, bei.

Am vortheilhaftesten ist es, bei mittlerer Zimmertemperatur von 17.5 ° zu arbeiten und dafür Sorge zu tragen, daß die Temperatur der Flüssigkeit (bezw. des Zimmers) um nicht mehr als drei oder vier Grade von diesem Mittel abweiche. Man kann bei Temperaturschwankungen der zu messenden Flüssigkeit von ungefähr sechs Grad qualitative Messungen der Absorptionsspektren ausführen, deren Resultate noch genügend übereinstimmen. Nicht zulässig ist es, die Lösung eines Farbstoffes, dessen Auflösen man beispielsweise durch Erwärmen unterstützt hat, direkt in heissem Zustande zur Messung zu bringen, ohne auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen.

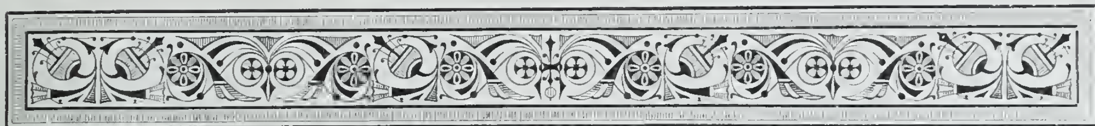
Aber nicht nur qualitative Messungen, sondern auch quantitative Bestimmungen auf absorptions-spektralanalytischem Wege werden durch Schwankungen der Temperatur der untersuchten Lösung beeinflusst. Ein solcher Einfluss muss schon deshalb vorhanden sein, weil man bei diesen Bestimmungen stets mittels des Okularspaltes einen ganz bestimmten Streifen aus dem Gesichtsfelde des Beobachtungsfernrohres, d. h. aus dem Spektrum, herausschneidet und in dieser Region andere Absorptionsverhältnisse vorfinden muss, wenn durch Veränderung der Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit die Absorption ihrer Lage nach im Spektrum verschoben wird. In diesem Falle werden sich im abgegrenzten Bezirke verschiedene Theile der Absorptionskurve des betreffenden Körpers bei wechselnden Temperaturverhältnissen befinden.

Es geht dies aus den in folgender Tabelle enthaltenen Messungen hervor:

Substanz in Wasser gelöst	Gehalt von 1 ccm der Lösung in Grammen	Zur Messung benutzte Region	Uebrigbleibende Lichtstärke		Extinktionskoëffizient		Absorptionsverhältniss		Differenz zwischen den Absorptionsverhältniss. der Lösung bei 20° und 60°—70°
			wurden beobachtet, wenn die Lösung eine Temperatur besass von						
			20°	60°—70°	20°	60°—70°	20°	60°—70°	
Kaliumdichromat . . .	0,01	λ 522,7—λ, 513,2	0,840	0,796	0,07573	0,09909	0,0132048	0,0100909	0,0031139
,, . . .	,,	λ 482,8—λ, 475,0	0,436	0,404	0,36052	0,39362	0,0027737	0,0025405	0,0002332
Methylenblau (HCl) . .	0,00001	λ 678,9—λ, 656,2	0,316	0,280	0,50032	0,55285	0,0000200	0,0000180	0,0000020
,, . .	,,	λ 627,5—λ, 609,5	0,420	0,404	0,37676	0,39362	0,0000265	0,0000250	0,0000015
,, . .	,,	λ 583,6—λ, 576,6	0,728	0,692	0,13787	0,15990	0,0000725	0,0000625	0,0000100
,, . .	,,	λ 552,6—λ, 540,6	0,832	0,808	0,07988	0,09259	0,0001262	0,0001080	0,0000182
,, . .	,,	λ 522,7—λ, 513,2	0,928	0,832	0,03246	0,07988	0,0003081	0,0001252	0,0001829
,, . .	,,	λ 501,6—λ, 493,6	0,932	0,866	0,03059	0,06249	0,0003269	0,0001600	0,0001669
,, . .	,,	λ 482,8—λ, 475,0	0,955	0,881	0,02000	0,05503	0,0005000	0,0001817	0,0003183
,, . .	,,	λ 469,0—λ, 461,5	0,988	0,924	0,00569	0,03433	0,0017574	0,0002913	0,0014561
Methylenblau ($ZnCl_2$) . .	,,	λ 678,9—λ, 656,2	0,080	0,060	1,09692	1,22185	0,0000091	0,0000080	0,0000011
,, . .	,,	λ 627,5—λ, 609,5	0,292	0,384	0,53462	0,41567	0,0000187	0,0000240	0,0000053
,, . .	,,	λ 583,6—λ, 571,6	0,656	0,740	0,18310	0,13077	0,0000546	0,0000764	0,0000218
,, . .	,,	λ 552,6—λ, 540,6	0,772	0,830	0,11239	0,08093	0,0000889	0,0001235	0,0000346
,, . .	,,	λ 522,7—λ, 513,2	0,808	0,842	0,09259	0,07469	0,0001080	0,0001339	0,0000259
,, . .	,,	λ 501,6—λ, 493,6	0,836	0,852	0,07780	0,06957	0,0001285	0,0001437	0,0000152
,, . .	,,	λ 482,8—λ, 475,0	0,868	0,906	0,06149	0,04288	0,0001626	0,0002332	0,0000706
,, . .	,,	λ 469,0—λ, 461,5	0,904	0,964	0,04384	0,01593	0,0002281	0,0006277	0,0003996
Tetramethylthioninchlorid	,,	λ 627,5—λ, 609,3	0,196	0,208	0,70775	0,68194	0,0000141	0,0000146	0,0000005
,,	,,	λ 583,6—λ, 571,6	0,600	0,644	0,22185	0,19112	0,0000452	0,0000523	0,0000071
,,	,,	λ 552,6—λ, 540,6	0,800	0,820	0,09691	0,08619	0,0001032	0,0001160	0,0000128
,,	,,	λ 522,7—λ, 513,2	0,868	0,840	0,06149	0,07573	0,0001626	0,0001306	0,0000320
,,	,,	λ 501,6—λ, 493,6	0,900	0,796	0,04576	0,09909	0,0002180	0,0001009	0,0001171
,,	,,	λ 482,8—λ, 475,0	0,928	0,786	0,03246	0,10458	0,0003081	0,0000956	0,0002125
,,	,,	λ 469,0—λ, 461,5	0,848	0,684	0,07161	0,16495	0,0001396	0,0000606	0,0000790
Carmin (+ 1 Trpf. NH_3)	0,0001	λ 678,9—λ, 656,2	0,952	0,960	0,02137	0,01773	0,004680	0,005640	0,000960
,,	,,	λ 627,5—λ, 609,5	0,816	0,824	0,08831	0,08408	0,001121	0,001189	0,000068
,,	,,	λ 583,6—λ, 571,6	0,212	0,324	0,67367	0,48946	0,0001484	0,0002043	0,0000559

Substanz in Wasser gelöst	Gehalt von 1 ccm der Lösung in Grammen	Zur Messung benutzte Region	Uebrigbleibende Lichtstärke		Extinktionskoëffizient		Absorptionsverhältniss		Differenz zwischen den Absorptionsverhältniss. der Lösung bei 20° und 60°—70°
			wurden beobachtet, wenn die Lösung eine Temperatur besass von						
			20°	60°—70°	20°	60°—70°	20°	60°—70°	
Carmin (+ 1 Trpf. NH_3)	0,0001	λ 552,6—λ, 540,6	0,104	0,164	0,98297	0,78516	0,0001017	0,0001274	0,0000257
,,	,,	λ 522,7—λ, 513,2	0,056	0,060	1,25182	1,22185	0,0000799	0,0000818	0,0000019
,,	,,	λ 501,6—λ, 493,6	0,100	0,124	1,00000	0,90658	0,0001000	0,0001103	0,0000103
,,	,,	λ 482,8—λ, 475,0	0,196	0,248	0,70775	0,60555	0,0001413	0,0001659	0,0000246
,,	,,	λ 469,0—λ, 461,5	0,244	0,316	0,61262	0,50032	0,0001632	0,0001999	0,0000367
Fluorescëinkalium . . .	0,00001	λ 678,9—λ, 656,2	0,912	0,940	0,04001	0,02688	0,0002499	0,0003724	0,0001225
,, . . .	,,	λ 627,5—λ, 609,5	0,892	0,908	0,04964	0,04192	0,0002236	0,0002385	0,0000149
,, . . .	,,	λ 583,6—λ, 571,6	0,826	0,900	0,08302	0,04576	0,0001203	0,0002185	0,0000982
,, . . .	,,	λ 552,6—540,6	0,660	0,704	0,18046	0,15243	0,0000554	0,0000656	0,0000102
,, . . .	,,	λ 522,7—λ, 513,2	0,092	0,124	1,03622	0,90658	0,0000096	0,0000110	0,0000014
,, . . .	,,	λ 501,6—λ, 493,6	0,188	0,204	0,72585	0,69037	0,0000138	0,0000145	0,0000007
,, . . .	,,	λ 482,8—λ, 475,0	0,352	0,356	0,45346	0,44855	0,0000221	0,0000223	0,0000002
,, . . .	,,	λ 469,0—λ, 461,5	0,512	0,480	0,29073	0,31876	0,0000344	0,0000314	0,0000030
Eosin (+ 1 Trpf. KOH) .	,,	λ 678,9—λ, 656,2	0,868	0,884	0,06149	0,05355	0,0001626	0,0001867	0,0000241
,, .	,,	λ 627,5—λ, 609,5	0,872	0,840	0,05949	0,07573	0,0001681	0,0001320	0,0000361
,, .	,,	λ 583,6—λ, 571,6	0,864	0,816	0,06349	0,08831	0,0001575	0,0001132	0,0000443
,, .	,,	λ 552,6—λ, 540,6	0,756	0,668	0,12148	0,17523	0,0000823	0,0000571	0,0000252
,, .	,,	λ 501,6—λ, 493,6	0,060	0,080	1,22185	1,09692	0,0000082	0,0000091	0,0000009
,, .	,,	λ 482,8—λ, 475,0	0,124	0,144	0,90658	0,84164	0,0000110	0,0000119	0,0000009
,, .	,,	λ 469,0—λ, 461,5	0,260	0,276	0,58503	0,55910	0,0000171	0,0000178	0,0000007
Tetrajodfluorescëinkalium .	—	λ 552,6—λ, 540,6	0,122	0,101	0,91365	0,99568	—	—	—
,,	—	λ 501,6—λ, 493,6	0,113	0,123	0,94693	0,91010	—	—	—
Eosinkalium, gemessen von	—	λ 508,3—λ, 501,0	0,357	0,390	0,44734	0,40894	—	—	—
Dr. Müller	—	λ 528,3—λ, 521,1	0,270	0,255	0,56864	0,59346	—	—	—
,,	—	λ 516,9—λ, 509,8	0,480	—	0,31876	—	—	—	—
,,	—	λ 518,0—λ, 510,9	—	0,410	—	0,38722	—	—	—

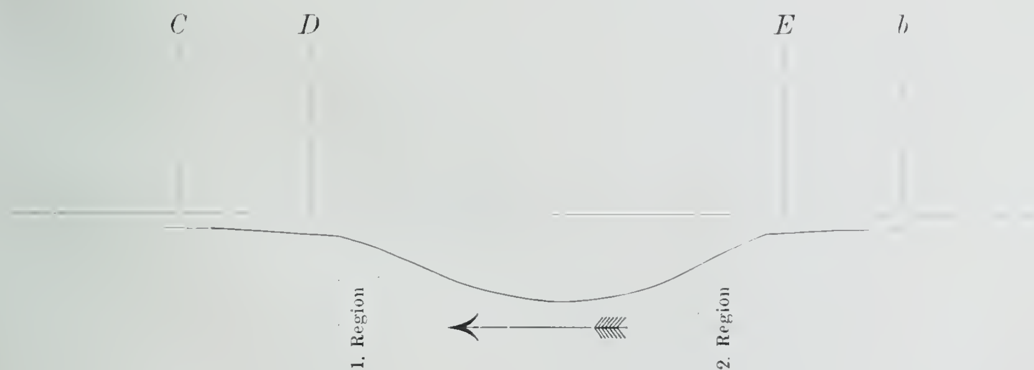
Alle in der Tabelle für übrigbleibende Lichtstärke angeführten Werthe sind Mittelzahlen aus je 10 einzelnen Bestimmungen.



Schluss.

Zwischen dem Lichtabsorptionsvermögen warmer und kalter Lösungen bestehen also beträchtliche Unterschiede. Man darf demnach nie heisse Lösungen zu quantitativ-spektralanalytischen Bestimmungen benutzen.

Betrachtet man die bei 20 ° und die bei 60—70 ° gefundenen Lichtstärkenwerthe genauer, so sieht man, dass dieselben in einigen Fällen zunehmen, in anderen abnehmen und nur in wenigen Fällen fast konstant bleiben. Dieses verschiedene Verhalten rührt daher, dass, wie anfangs gezeigt wurde, auch die Lage der Absorptionen im Spektrum sich verschiebt. Wandert beispielsweise das Dunkelheitsmaximum eines im Gelbgrün befindlichen Streifens beim Erwärmen der Absorptionsflüssigkeit nach Roth, so wird bei Messung der übrigbleibenden Lichtstärke in einer ersten Region, die vom Streifen aus nach der weniger brechbaren Seite des Spektrums hin liegt, bei höherer Temperatur der Lösung eine grössere Lichtabsorption sich geltend machen als bei niederer Temperatur, und es muss in diesem Falle der gefundene Werth für die übrigbleibende Lichtstärke geringer sein. In einer zweiten Region, die auf der anderen Seite des Streifens liegt, tritt der umgekehrte Fall ein.



Beispiele für derartige Fälle sind in oben mitgetheilter Tabelle enthalten; so sei nur auf die zuletzt aufgeführten Messungen des Tetrajodfluoresceinkaliums und Eosinkaliums hingewiesen. Das Dunkelheitsmaximum von Tetrajodfluoresceinkalium in Wasser liegt zwischen den beiden zu quantitativen Bestimmungen benutzten Regionen, nämlich ca. bei λ 525,0, und wandert beim Erwärmen der Lösung nach Roth. Dem

entsprechend wächst in der Region λ 501.6 — λ.493.6 beim Erwärmen die übrigbleibende Lichtstärke, während in der auf der anderen Seite des Streifens gelegenen Region λ 552.6 — λ.540.6 der Werth für die Lichtstärke fällt. Ebenso zeigen beim Eosinkalium die Regionen λ 508.3 — λ.501.0 und λ 528.3 — λ.521.1 ein entgegengesetztes Verhalten, da das Dunkelheitsmaximum eines Streifens bei λ 515,9 zwischen beiden Regionen liegt.

Ausserdem scheint sich die Intensität der Absorption in den Spektren fast aller Körper an und für sich schon beim Erwärmen zu verändern. Dieses kann man in der Weise messen, dass man die Lage des Okularspaltes im Beobachtungsfernrohr allerdings unverändert lässt, jedoch das Fernrohr selbst um gerade soweit und in derselben Richtung verschiebt, als sich die Lage der Absorptionen qualitativ im Spektrum beim Erwärmen der Flüssigkeit verschiebt. Als Beispiel für diesen Fall dienen die beiden letzten in obiger Tabelle ausgeführten Messungen des Eosinkaliums in den Regionen λ 516.9 — λ.509.8 und λ 518.0 — λ.510.9,

Es geht aus obigen Messungen die Regel hervor, dass bei qualitativen wie quantitativen Messungen von Absorptionsspektren sorgfältig auf die Temperatur der lichtabsorbirenden Flüssigkeit zu achten ist.

